

⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 04 012 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 04 012.1
㉑ Anmeldetag: 2. 2. 98
㉒ Offenlegungstag: 5. 8. 99

㉓ Int. Cl.⁶:
B 44 F 1/12
G 06 K 19/08
B 42 D 15/10
C 09 K 11/77
// B42D 209:00

DE 198 04 012 A 1

㉔ Anmelder:
Giesecke & Devrient GmbH, 81677 München, DE

㉕ Erfinder:
Kaule, Wittich, Dr., 82275 Emmering, DE; Schwenk,
Gerhard, Dr., 82178 Puchheim, DE; Stenzel,
Gerhard, Dr., 82110 Germering, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉖ **Wertdokument**

㉗ Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter. Das Wirtsgitter absorbiert im wesentlichen im sichtbaren Spektralbereich, ist zumindest in Teilen des sichtbaren Spektralbereichs anregbar und zumindest in Teilbereichen des IR-Spektralbereichs transparent. Die lumineszierende Substanz liegt im Volumen des Wertdokuments in einer so hohen Konzentration vor, daß die Eigenschaften des Wertdokuments gerade nicht beeinträchtigt werden. Bei dem Seltenerdmetall handelt es sich um Thulium.

DE 198 04 012 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wertzokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter.

Die Absicherung von Wertz Dokumenten mittels lumineszierender Substanzen ist bereits seit langem bekannt. Auch die Verwendung von Seltenerdmetallen wurde in diesem Zusammenhang bereits diskutiert. Sie haben den Vorteil, daß sie schmalbandige Emissionslinien aufweisen, die besonders charakteristisch und deshalb von Emissionen anderer Stoffe messtechnisch sicher unterscheidbar sind. Vorzugsweise werden dabei Stoffe verwendet, die Emissionslinien im unsichtbaren Spektralbereich, insbesondere im infraroten (IR) Spektralbereich aufweisen.

Um den Fälschungsschutz noch zu erhöhen, können die Seltenerdmetalle zusammen mit anderen Stoffen derart in Wirtsgittern eingebaut werden, daß das Anregungs- und/oder Emissionsspektrum des Seltenerdmetalls in charakteristischer Weise beeinflußt wird. Durch Kombination mit geeigneten absorbierenden Stoffen kann beispielsweise ein Teil der Anregungs- und/oder Emissionsbereiche des Seltenerdmetalls unterdrückt werden. Die Beeinflussung kann jedoch auch in einer "Verformung" z. B. durch Dämpfung bestimmter Bereiche der Anregungs- oder Emissionsspektren bestehen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Wertzokument mit einer Echtheitskennzeichnung in Form von lumineszierenden Substanzen zu schaffen, die gegenüber dem Stand der Technik noch schwerer nachweisbar sind und damit einen erhöhten Fälschungsschutz bieten.

Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus den unabhängigen Ansprüchen. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Wie bereits erläutert, werden zur Echtheitsüberprüfung von Wertz Dokumenten, die im IR-Spektralbereich liegenden Emissionslinien der Seltenerdmetalle genutzt. Vorzugsweise nutzt man Emissionslinien, die im nahen IR-Bereich liegen, da diese noch mit preiswerten Sensoren detektierbar sind und aufgrund des günstigen Signal-/Rauschverhältnisses Fehlmessungen relativ leicht vermeidbar sind. Üblicherweise verwendet man hierfür handelsübliche Silizium (Si)- oder Germanium (Ge)-Detektoren. Je weiter die Emissionslinien im IR-Spektralbereich liegen, desto schwieriger wird der Nachweis der Emission. Denn ganz allgemein gilt, daß die Detektivität oder Ansprechempfindlichkeit von Fotodetektoren abnimmt, je langwelliger die zu messende Strahlung ist. Das heißt, daß das Signal-/Rauschverhältnis der detektierten Signale mit zunehmender Wellenlänge im Allgemeinen geringer wird. Demzufolge werden die zur Auswertung der Signale notwendige Messtechnik und das zu benötigte Know-how immer aufwendiger. Wenn diese messtechnisch schwer nachweisbaren Lumineszenzstoffe darüber hinaus in den zu prüfenden Wertz Dokumenten nur in geringen Konzentrationen vorliegen, ist ein Nachweis der Emissionslinien nur unter besonderen Bedingungen möglich.

Die Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, daß die mit zunehmender Emissionswellenlänge im IR-Spektralbereich schwierige Nachweisbarkeit bestimmter Substanzen sehr vorteilhaft zur Erhöhung des Fälschungsschutzes genutzt werden kann.

Erfindungsgemäß wird daher zur Absicherung von Wertz Dokumenten eine lumineszierende Substanz verwendet, deren Emissionsspektrum außerhalb der Ansprechempfindlichkeit von Si- oder Ge-Detektoren oder zumindest an der Grenze der Nachweismöglichkeit eines Ge-Detektors liegt.

In diesem Fall muß der messtechnische Aufwand zum Nachweis mit einem Ge-Detektor um ein Vielfaches erhöht oder z. B. auf Bleisulfid (PbS)-, Indiumarsenid (InAs)-, Gallium-Indiumarsenid (GaInAs)- oder Bleiselenid (PbSe)-Detektoren zurückgegriffen werden. Deren Detektivität ist aber um Zehnerpotenzen geringer als die von Si-Detektoren, so daß die messtechnische Auswertung der Signale eines solchen Detektors grundsätzlich deutlich aufwendiger ist.

Die für die Echtheitsabsicherung geeigneten Substanzen können Stoffe auf der Basis von thuliumdotierten Wirtsgittern sein. Thulium weist Emissionslinien im Wellenlängenbereich von 1,6 bis 2,1 μm , insbesondere im Bereich von 1,7 und 1,9 μm auf und kann daher mit Ge-Detektoren nur mit sehr hohem Aufwand nachgewiesen werden, da die Ansprechempfindlichkeit von Ge-Detektoren bei einer Wellenlänge von 1,6 μm bereits sehr klein ist und im Bereich von 1,9 μm gegen null geht. Die erfindungsgemäßen Substanzen können allerdings mit Hilfe von PbS-, InAs- oder GaInAs-Detektoren nachgewiesen werden. Da auch die Ansprechempfindlichkeit dieser Detektoren im Wellenlängenbereich von 1,6 bis 2 μm bereits sehr gering ist, muß das Thulium in ein Wirtsgitter eingesetzt werden, das eine möglichst hohe Effektivität des Thuliums gewährleistet, d. h. für eine möglichst hohe Quantenausbeute sorgt.

Erfindungsgemäß werden Wirtsgitter verwendet, die breitbandig absorbierende Bestandteile enthalten und die absorbierte Energie mit einem hohen Wirkungsgrad auf das Thulium übertragen. Vorzugsweise liegt die Quantenausbeute der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen im Bereich von 50 bis 90%.

Außerdem ist es erfindungsgemäß vorgesehen, die lumineszierende Substanz im jeweiligen Wertz Dokument in so hoher Konzentration zu verwenden, daß die Eigenschaften des Wertz Dokuments gerade nicht beeinträchtigt werden. Die maximale Konzentration hängt von verschiedenen Parametern ab, wie z. B. der Art der Einbringung oder den gewünschten Eigenschaften (Farbe oder dergleichen) des Wertz Dokuments.

Wird der Lumineszenzstoff beispielsweise in eine Papiermasse eingebettet, so liegt die gerade noch zulässige Konzentration von Fremdstoffen bei wenigen Gew.-%. Überschreitet man die zulässige Fremdstoffkonzentration, so hat dies deutliche Änderungen der Stoffeigenschaften zur Folge. Eine zu hohe Fremdstoffkonzentration im Papier beispielsweise reduziert die Reißfestigkeit des Papiers. Besitzt der Lumineszenzstoff eine Eigenfarbe, so reicht gegebenenfalls bereits die Konzentration von etwa 0,1 Gew.-%, um die Farbe des gesamten Papiers zu verändern. Eine überhöhte Fremdstoffkonzentration in Druckfarben macht die Farben brüchig und reduziert die gute Haftung auf der Dokumentenoberfläche. Auch hier kann bereits eine Konzentration von 1 Gew.-% eines farbigen Lumineszenzstoffes genügen, um den Gesamtfarbeindruck der Druckfarbe zu verfälschen. Dient dieser Lumineszenzstoff gleichzeitig als Farbpigment, kann die Grenzkonzentration andererseits auch erst bei dem physikalisch maximal möglichen Feststoffanteil von ca. 80 Gew.-% erreicht werden.

Erfindungsgemäß liegt die untere Grenzkonzentration im Falle farbloser oder leicht gefärbter, lumineszierender Substanzen bei Einmischung in die Papiermasse bei 0,1 Gew.-%. Bei stärker gefärbten Lumineszenzstoffen kann die Grenzkonzentration auch schon bei 0,01 Gew.-% liegen. Vorzugsweise liegt die Konzentration im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%. Die untere Grenzkonzentration der lumineszierenden Substanz in einer auf das Wertz Dokument aufgetragenen Schicht beträgt dagegen etwa 1 Gew.-%, beispielsweise für farbige Lumineszenzstoffe. Je nach Schichtzusammensetzung und Verwendungszweck liegt die Konzen-

tration im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 30 Gew.-%.

Das Einbringen der lumineszierenden Substanzen in gerade noch zulässiger, d. h. die genannten Eigenschaften des Wertpapiers nicht verändernder Konzentration verhindert Fälschungsversuche, bei denen in Unkenntnis der echten Lumineszenzstoffe weniger effektive Ersatzstoffe mit ähnlichen Emissionslinien eingesetzt werden, die aber dann, um meßbare Signale zu erhalten, in höherer Konzentration dem Werdokument beigegeben werden müssen. Dies führt zu erkennbaren Veränderungen des Werdokuments oder der die lumineszierende Substanz enthaltende Druckfarbe. Im Falle farbiger Stoffe würde dies beispielsweise auch zu einer Verfärbung des Werdokuments oder der Druckfarbe führen.

Die lumineszierenden Substanzen können gemäß der Erfindung auf verschiedenste Art und Weise in das Werdokument eingebracht werden. So können die lumineszierenden Substanzen beispielsweise, wie bereits erwähnt, einer Druckfarbe zugemischt werden, die zusätzlich visuell sichtbare Farbzusätze enthält. Aber auch ein Zumischen der lumineszierenden Substanz zur Papiermasse ist möglich. Ebenso können die lumineszierenden Substanzen auf oder in einem Kunststoffträgermaterial vorgesehen werden, welches beispielsweise zumindest teilweise in die Papiermasse eingebettet wird. Das Trägermaterial kann hierbei die Form eines Sicherheitsfadens, einer Melierfaser oder einer Planchette haben.

Das Kunststoff- oder Papierträgermaterial kann jedoch auch an jedem beliebigen anderen Gegenstand, z. B. zur Produktsicherung befestigt werden. Das Trägermaterial ist in diesem Fall vorzugsweise in Form eines Etiketts ausgebildet. Wenn das Trägermaterial Bestandteil des zu sichernden Produkts ist, wie es z. B. bei Aufreißfäden der Fall ist, ist selbstverständlich auch jede andere Formgebung möglich. In bestimmten Anwendungsfällen kann es sinnvoll sein, die lumineszierende Substanz als unsichtbare Beschichtung auf dem Werdokument vorzusehen. Sie kann dabei vollflächig oder auch in Form von bestimmten Mustern, wie z. B. Streifen, Linien, Kreisen oder auch in Form von alphanumerischen Zeichen vorliegen. Um die Unsichtbarkeit des Lumineszenzstoffes zu gewährleisten, muß erfindungsgemäß entweder ein farbloser Lumineszenzstoff in der für die Druckfarbe oder den Beschichtungslack maximalen Konzentration, die gerade noch nicht die Eigenschaften der Beschichtung beeinträchtigt, verwendet werden oder ein farbiger Lumineszenzstoff in einer so geringen Konzentration, daß die Transparenz der Beschichtung gerade noch gegeben ist.

Unter der Bezeichnung "Werdokument" sind im Rahmen der Erfindung Banknoten, Schecks, Aktien, Wertmarken, Ausweise, Kreditkarten, Pässe und auch andere Dokumente sowie Etiketten, Siegel, Verpackungen oder andere Elemente für die Produktsicherung zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen weisen Emissionsspektren auf, die so weit im IR-Spektralbereich liegen, daß sie mit den für diesen Bereich verfügbaren Detektoren nur unter hohem messtechnischen Aufwand gerade noch nachweisbar sind, wenn sie dem zu markierenden Werdokument in maximaler, aber das Dokument nicht verändernder Menge zugemischt werden.

Derartige Lumineszenzstoffe werden im Folgenden als "Grenzleuchtstoffe" bezeichnet.

Sie besitzen gegenüber den übrigen, nicht an diesen Grenzen liegenden Leuchtstoffen den sicherungstechnischen Vorteil, daß sie auf anderen technischen Gebieten praktisch nicht eingesetzt werden und daher im Handel auch nicht erhältlich sind. Ferner ist die Nachweisteknik derart aufwendig, daß das Risiko der Analyse der messtechnischen Para-

meter relativ gering ist. Aber selbst wenn dem Fälscher die Existenz des Lumineszenzstoffes bekannt wäre, könnte er ihn, wie bereits erläutert, nur nachstellen, indem er alle für die Lumineszenz verantwortlichen Parameter exakt nachstellt. Lumineszenzstoffe mit schlechteren Eigenschaften verändern entweder die Eigenschaften des Werdokuments nachhaltig oder sind in den Detektionseinrichtungen nicht mehr nachweisbar.

Weitere Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung werden im Folgenden anhand der Figur und der Beispiele erläutert.

Fig. 1 Detektivität verschiedener Detektoren,

Fig. 2 Emissionsspektren eines erfindungsgemäßen Grenzleuchtstoffes,

Fig. 3 erfindungsgemäßes Sicherheitselement im Querschnitt.

Fig. 1 zeigt die Detektivität D^* verschiedener Detektoren in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . Sie ist ein Maß für die Ansprechempfindlichkeit des Detektors. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Kurven nur im Bereich ihres Empfindlichkeitsmaximums dargestellt. Aus dieser Figur ergibt sich, daß Si- und GaAs-Detektoren im Bereich oberhalb $1,1 \mu\text{m}$ nicht mehr eingesetzt werden können. Die Empfindlichkeit von Galiumarsenid kann durch Indiumzusätze weiter in den IR-Spektralbereich verschoben werden. So ist ein $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{As}$ -Detektor bis etwa $1,2 \mu\text{m}$ einsetzbar, während ein $\text{Ga}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{As}$ -Detektor bis etwa $3 \mu\text{m}$ einsetzbar ist. Allerdings nimmt in diesem Bereich die Detektivität stark ab. Aus dieser Figur ergibt sich ferner, daß Ge-Detektoren bis etwa $1,8 \mu\text{m}$ verwendbar sind und daß im Bereich bis zu $3 \mu\text{m}$ vorzugsweise PbS-Detektoren oder entsprechend angepaßte $\text{Ga}_x\text{In}_{x-1}\text{As}$ -Detektoren verwendet werden. Der Index x wird dabei so gewählt, daß das Detektivitätsmaximum bei der gewünschten Grenzwellenlänge liegt. Prinzipiell sind auch InAs- oder PbSe-Detektoren einsetzbar. Ihre Detektivität liegt jedoch noch eine Zehnerpotenz unter derjenigen von PbS-Detektoren. Zudem liegt das Detektivitätsmaximum bereits im Wellenlängenbereich von ca. 3 bis $4 \mu\text{m}$, so daß sie für den Nachweis von Thulium nicht optimal geeignet sind.

In **Fig. 2** ist das Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen thuliumdotierten Grenzleuchtstoffes dargestellt. Die im sichtbaren und gegebenenfalls im nahen IR auftretenden Emissionslinien des Thuliums werden durch das Wirtsgitter unterdrückt. Wie aus **Fig. 2** ersichtlich, emittiert der Grenzleuchtstoff im Wellenlängenbereich zwischen ca. $1,6$ und $2,1 \mu\text{m}$, und hier insbesondere im Bereich von $1,7$ und $1,9 \mu\text{m}$. Vergleicht man dieses Emissionsspektrum mit den in **Fig. 1** dargestellten Detektivitätskurven der Sensoren, so stellt man fest, daß das Emissionsspektrum des erfindungsgemäßen Grenzleuchtstoffes mit Detektoren hoher Detektivität, d. h. mit Si- oder GaAs-Detektoren nicht nachgewiesen werden kann. Mit Ge-Detektoren, deren Detektivitätsmaximum bereits weiter in den IR-Spektralbereich verschoben ist, können Teile des in **Fig. 2** gezeigten Emissionsspektrums unter hohem Aufwand gerade noch gemessen werden. Aber erst mit PbS-Detektoren ist ein voller Nachweis des gesamten Spektrums möglich. Diese Detektoren sind jedoch um ca. 2 Zehnerpotenzen weniger empfindlich als Silizium. Das bedeutet, daß das Signal-/Rauschverhältnis wesentlich schlechter ist als bei Si-Detektoren und daher ein höherer messtechnischer Aufwand notwendig ist, um das Lumineszenzsignal des Grenzleuchtstoffes auszuwerten zu können. Gemäß der Erfindung wird gerade jedoch dieser Umstand dazu genutzt, die Fälschungssicherheit zu erhöhen.

Das Wirtsgitter für das erfindungsgemäße optisch aktive Thulium hat im Wellenlängenbereich von $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ einen optisch transparenten Bereich. Das erfindungsgemäße

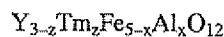
Wirtsgitter enthält ferner als absorbierende Elemente Eisen oder Chrom, die praktisch im gesamten sichtbaren Spektralbereich absorbieren und damit anstelle der in diesem Bereich auftretenden einzelnen Anregungslinien des Thuliums einen größeren und an breitbandig leuchtende Lichtquellen besser angepaßten Anregungsbereich haben.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Grenzleuchtstoffe eine Granat- oder Perovskitstruktur auf. Um eine möglichst hohe Effektivität des Thuliums zu garantieren, werden im Falle einer Granatstruktur Wirtsgitter mit der allgemeinen Formel



verwendet, worin A für ein Element aus der Gruppe Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lanthan (La) und Gadolinium (Gd); M für Eisen (Fe) oder Chrom (Cr) steht und der Index x die Bedingung $0 < x < 4,99$, vorzugsweise $0,5 < x < 2$, erfüllt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Wirtsgitter aus einem Yttrium-Aluminium-Eisen-Granat. Der sich hieraus ergebende Grenzleuchtstoff läßt sich durch die Formel



beschreiben, worin der Index z die Bedingung $0,01 < z < 2$, vorzugsweise $0,1 < z < 0,5$ erfüllt.

Über den Anteil an nichtabsorbierendem Aluminium läßt sich die Absorption und damit die Helligkeit einer eventuell vorhandenen Eigenfarbe des Stoffes einstellen, so daß die lumineszierende Substanz auch in höherer Konzentration als Zusatzstoff für hellere Druckfarben eingesetzt werden kann.

Wird für das Wirtsgitter eine Perovskitstruktur verwendet, so läßt sich diese durch die allgemeine Formel

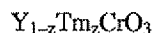


beschreiben, worin

A für ein Element aus der Gruppe Scandium (Sc), Yttrium (Y) und der Lanthanide und

M für Eisen (Fe) oder Chrom (Cr) steht.

Die bevorzugte Ausführungsform für einen Leuchtstoff in einer Perovskitstruktur wird durch die Formel



beschrieben, worin der Index z die Bedingung $0,01 < z < 0,8$, vorzugsweise $0,1 < z < 0,5$ erfüllt.

Der Anregungsbereich dieser Grenzleuchtstoffe liegt im sichtbaren Spektralbereich und gegebenenfalls zusätzlich im nahen IR. Dieser Bereich deckt sich mit dem Strahlungsbereich von starken Lichtquellen, wie Halogenlampen, Blitzlampen oder dergleichen.

Im Folgenden werden einige Beispiele der erfindungsgemäßen Grenzleuchtstoffe näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von thuliumaktiviertem Yttrium-Chrom-Mischgranat ($Y_{2,8}Tm_{0,2}Cr_{1,2}Al_{3,8}O_{12}$)

49,43 g Yttriumoxid (Y_2O_3), 30,28 g Aluminiumoxid (Al_2O_3), 14,26 g Chrom(III)oxid (Cr_2O_3), 6,03 g Thuliumoxid (Tm_2O_3) und 100 g entwässertes Natriumsulfat (Na_2SO_4) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf $1100^\circ C$ erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen, als Ne-

benprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisen(II)sulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei $100^\circ C$ an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer 5 Rührwerkskugelmühle in Wasser vermahlen bis eine mittlere Korngröße von kleiner als $1 \mu m$ vorliegt.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver.

Beispiel 2

Herstellung von thuliumaktiviertem Yttrium-Chrom-Perovskit ($Y_{0,9}Tm_{0,1}CrO_3$)

51,61 g Yttriumoxid (Y_2O_3), 38,6 g Chromoxid (Cr_2O_3), 9,79 g Thuliumoxid (Tm_2O_3) und 100 g entwässertes Natriumsulfat (Na_2SO_4) werden innig vermischt und in einem Korundtiegel 20 Stunden auf $1100^\circ C$ erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisen(II)sulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei $100^\circ C$ an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer 20 Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als $1 \mu m$.

Beispiel 3

Herstellung von thuliumaktiviertem Gadolinium-Aluminium-Eisen-Mischgranat ($Gd_{2,9}Tm_{0,1}Fe_{3,5}Al_{1,5}O_{12}$)

58,35 g Gadoliniumoxid (Gd_2O_3), 8,49 g Aluminiumoxid (Al_2O_3), 31,02 g Eisenoxid (Fe_2O_3), 2,14 g Thuliumoxid (Tm_2O_3) und 100 g entwässertes Natriumsulfat (Na_2SO_4) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf $1100^\circ C$ erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen, abfiltriert und bei $100^\circ C$ an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle entsprechend in Wasser vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein grünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als $1 \mu m$.

Erfindungsgemäß wird die Fälschungssicherheit zusätzlich erhöht, wenn die lumineszierende Substanz in der für das jeweilige Wertdokument bzw. Sicherheitselement maximalen Konzentration verwendet wird. Die maximale Konzentration hängt dabei von verschiedenen Parametern ab, wie z. B. der Art der Einbringung oder den gewünschten Eigenschaften des Wertdokuments bzw. Sicherheitselements.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sicherheitselements. Das Sicherheitselement besteht in diesem Fall aus einem Etikett 2, das sich aus einer Papier- oder Kunststoffschicht 3, einer transparenten Abdeckschicht 4 sowie einer Klebstoffschicht 5 zusammensetzt. Dieses Etikett 2 ist über die Klebstoffschicht 5 mit einem beliebigen Substrat 1 verbunden. Bei diesem Substrat 1 kann es sich um Wertdokumente, Ausweise, Pässe, Urkunden oder dergleichen aber auch um andere zu sichernde Gegenstände, wie beispielsweise CDs, Verpackungen o. ä. handeln.

Der Lumineszenzstoff 6 ist in diesem Ausführungsbeispiel im Volumen der Schicht 3 enthalten. Handelt es sich bei der Schicht 3 um eine Papierschicht, so beträgt die Grenzkonzentration an Lumineszenzstoff erfindungsgemäß zwischen 0,05 und 1 Gew.-%.

Alternativ könnte der Grenzleuchtstoff auch in einer nicht gezeigten Druckfarbe enthalten sein, die auf eine der Etikettenschichten, vorzugsweise auf die Oberfläche der Schicht 3 aufgedruckt wird. Die erfindungsgemäß gerade noch mögliche Maximalkonzentration bewegt sich in diesem Fall im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%.

Statt den Lumineszenzstoff in oder auf einem Trägermaterial vorzusehen, das anschließend als Sicherheitselement auf einem Gegenstand befestigt wird, ist es gemäß der Erfindung auch möglich, die Lumineszierende Substanz direkt in das zu sichernde Wirtsdokument bzw. auf dessen Oberfläche in Form einer Beschichtung vorzusehen.

Patentansprüche

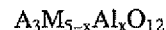
1. Bedrucktes Wirtsdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter, das im Wesentlichen im sichtbaren Spektralbereich absorbiert und anregbar ist und zumindest in Teilbereichen des IR-Spektralbereichs transparent ist, wobei das Seltenerdmetall Thulium ist und der Lumineszenzstoff im Volumen des Wirtsdokuments in einer so hohen Konzentration vorliegt, daß die Eigenschaften des Wirtsdokuments gerade nicht beeinträchtigt werden.
2. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lumineszenzstoff in einer Konzentration von höchstens 5 Gew.-% im Dokumentenmaterial enthalten ist.
3. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsdokument aus Papier besteht und die lumineszierende Substanz im Papier in einer Konzentration von 0,05 bis 1 Gew.-% vorliegt.
4. Bedrucktes Wirtsdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter, das im Wesentlichen im sichtbaren Spektralbereich absorbiert und anregbar ist und zumindest in Teilbereichen des IR-Spektralbereichs transparent ist, wobei das Seltenerdmetall Thulium ist und der Lumineszenzstoff in einer auf dem Wirtsdokument aufgetragenen Schicht in einer so hohen Konzentration vorliegt, daß die Eigenschaften der Schicht nicht beeinträchtigt werden.
5. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die auf das Wirtsdokument aufgetragene Schicht eine Druckfarbe ist, in welcher die lumineszierende Substanz in einer Konzentration von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-%, vorliegt.
6. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz als unsichtbare zumindest teilweise Beschichtung auf dem Wirtsdokument vorgesehen ist.
7. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe zugemischt ist, die zusätzlich visuell sichtbare Farbzusätze enthält.
8. Bedrucktes Wirtsdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung die Form eines oder mehrerer Streifen aufweist.
9. Bedrucktes Wirtsdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der optisch transparente Bereich des mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgitters im Bereich zwischen 1 µm

und 10 µm liegt.

10. Bedrucktes Wirtsdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter als absorbierende Elemente Eisen oder Chrom enthält.

11. Bedrucktes Wirtsdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter eine Granat- oder Perovskitstruktur aufweist.

12. Bedrucktes Wirtsdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Granatstruktur durch die allgemeine Formel



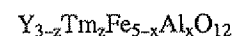
beschreiben läßt, worin

A für ein Element aus der Gruppe Yttrium, Gadolinium, Scandium, und Lanthan;

M für Eisen oder Chrom steht und der Index x die Bedingung $0 < x < 4,99$ erfüllt.

13. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Index x die Bedingung $0 < x < 2$ erfüllt.

14. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß sich die lumineszierende Substanz durch die allgemeine Formel



beschreiben läßt, worin der Index z die Bedingung $0,01 < z < 2$, vorzugsweise $0,1 < z < 1$ erfüllt.

15. Bedrucktes Wirtsdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Perovskitstruktur durch die allgemeine Formel

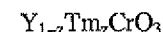


beschreiben lässt, worin

A für ein Element aus der Gruppe Scandium, Yttrium und der Lanthanide;

M für Eisen oder Chrom steht.

16. Bedrucktes Wirtsdokument nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sich die lumineszierende Substanz durch die allgemeine Formel



beschreiben läßt, worin der Index z die Bedingung $0,01 < z < 0,8$, vorzugsweise $0,1 < z < 0,5$ erfüllt.

17. Bedrucktes Wirtsdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz eine Quantenausbeute von 50 bis 90% aufweist.

18. Sicherheitselement, welches zumindest ein Trägermaterial und eine lumineszierende Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter aufweist, das im Wesentlichen im sichtbaren Spektralbereich absorbiert und anregbar ist und zumindest in Teilbereichen des IR-Spektralbereichs transparent ist, wobei das Seltenerdmetall Thulium ist, und die lumineszierende Substanz in einer so hohen Konzentration im Volumen des Trägermaterials vorhanden ist, daß die Eigenschaften des Sicherheitselements gerade nicht beeinträchtigt werden.

19. Sicherheitselement nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus Papier besteht, und die lumineszierende Substanz im Papier in einer Konzentration von höchstens 6 Gew.-%, vorzugs-

weise im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-% vorliegt.

20. Sicherheitselement nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus Kunststoff besteht, und die lumineszierende Substanz im Kunststoff in einer Konzentration von höchstens 2. Gew.-% 5 vorliegt.

21. Sicherheitselement, welches zumindest ein Trägermaterial und eine lumineszierende Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter aufweist, das im Wesentlichen im 10 sichtbaren Spektralbereich absorbiert und anregbar ist und zumindest in Teilbereichen des IR-Spektralbereichs transparent ist, wobei das Seltenerdmetall Thulium ist, und der Lumineszenzstoff in einer auf das Trägermaterial aufgetragenen Schicht in einer so hohen 15 Konzentration vorliegt, daß die Eigenschaften der aufgetragenen Schicht gerade nicht beeinträchtigt werden.

22. Sicherheitselement nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz in einer Druckfarbe in einer Konzentration im Bereich von 20 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-% vorliegt.

23. Sicherheitselement nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Sicherheitselement die Form eines Streifens oder Bandes auf- 25 weist.

24. Sicherheitselement nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial als Sicherheitsfaden oder Melierfaser ausgebildet ist.

25. Sicherheitselement nach wenigsten einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Sicherheitselement als Etikett ausgebildet ist. 30

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

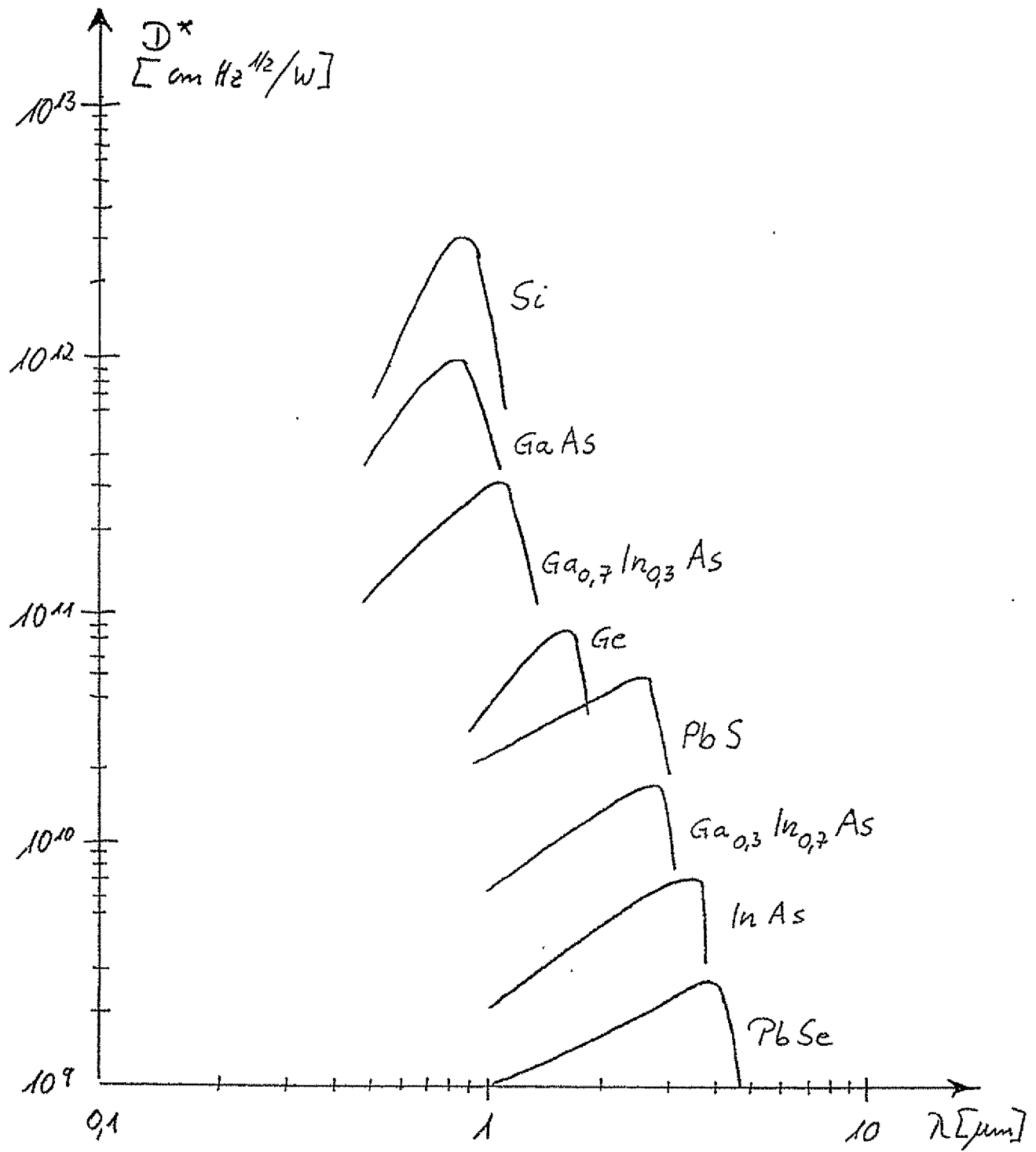


Fig 1

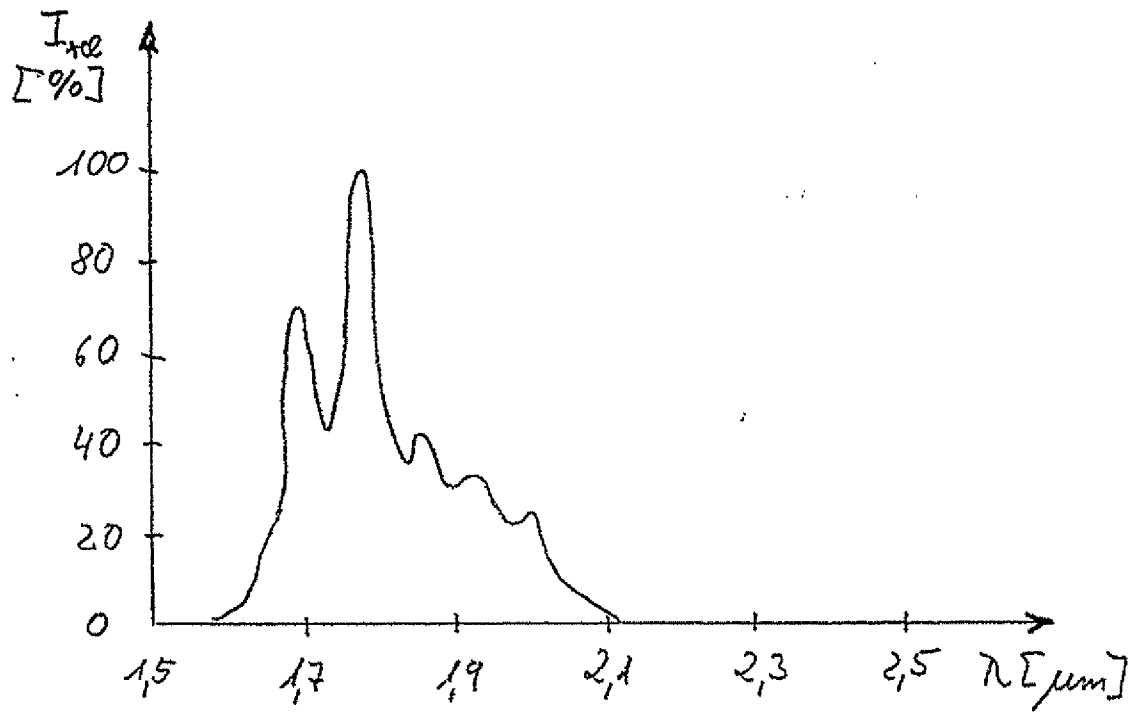


Fig 2

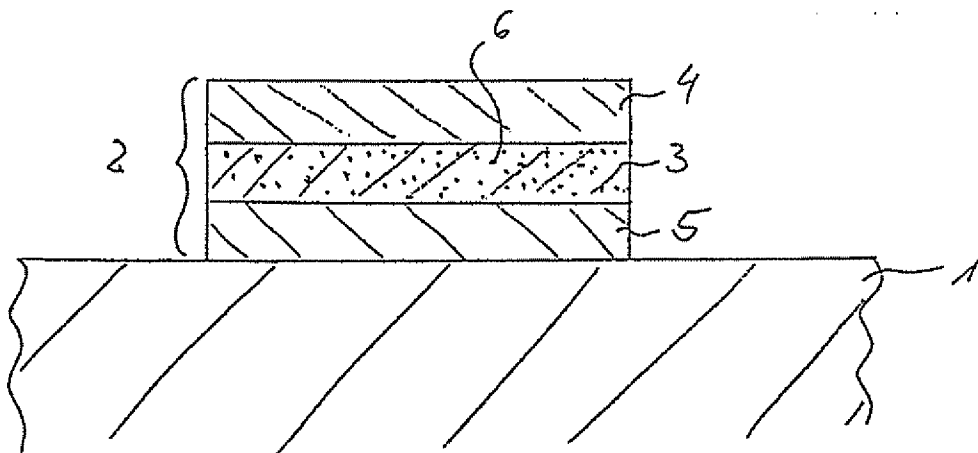


Fig 3